

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-090530

(43)Date of publication of application : 16.04.1991

(51)Int.Cl.

C22C 23/02

B22F 3/20

B22F 9/08

C22C 1/04

(21)Application number : 02-219876

(71)Applicant : PECHINEY ELECTROMETALL
NORSK HYDRO AS

(22)Date of filing : 21.08.1990

(72)Inventor : REGAZZONI GILLES
NUSSBAUM GILLES
GJESTLAND HAAVARD T

(30)Priority

Priority number : 89 8911357 Priority date : 24.08.1989 Priority country : FR

(54) MAGNESIUM ALLOY WITH HIGH MECHANICAL STRENGTH, AND PRODUCTION OF THE ALLOY BY RAPID SOLIDIFICATION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide an Mg alloy having high mechanical strength by preparing an Mg alloy having a specific composition and a specific average crystalline grain size and composed of a uniform matrix reinforced with intermetallic compound grains having specific average crystalline grain size.

CONSTITUTION: An alloy, which has a composition containing, by weight, 2-11% Al, 0-12% Zn, 0-1% Mn, 0.5-7% Ca, and 0.1-4% rare earth elements, also containing, in impurities, <0.6% Si, <0.2% Cu, <0.1% Fe, and <0.01% Ni, and having the balance Mg, is prepared. This alloy has <3 μ average crystalline grain size. Moreover, this alloy is composed of a uniform matrix reinforced with intermetallic compound grains Mg₁₇Al₁₂, or, when occasion, demands, Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ occurring in the case where Al₂Ca resultant from Ca concentration and Zn exist in the alloy, or Mg-Re and/or Al-Re formed depending on the content and/or kind of the rare earth elements. Further, the average crystalline grain size of the intermetallic compound is regulated to <2 μ , preferably <0.5 μ , and this structure can be kept unchanged even if maintained at 300° C for 2hr.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-90530

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月16日

C 22 C 23/02
B 22 F 3/20
9/08C 6813-4K
A 7511-4K
7511-4K※

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全6頁)

⑮ 発明の名称 機械的強度の高いマグネシウム合金及び該合金の急速凝固による製造方法

⑯ 特 願 平2-219876

⑰ 出 願 平2(1990)8月21日

優先権主張 ⑱ 1989年8月24日 ⑲ フランス(FR) ⑳ 89 11357

㉑ 発 明 者 ジル・レガゾニ フランス国、38000・グルノーブル、リュ・サン・フランソワ、1

㉒ 出 願 人 ベシネ・エレクトロメタルジ フランス国、92400・クールブヴオワ、プラス・ドウ・リス・6、5

㉓ 出 願 人 ノルスク・イドロ・アー・エス ノルウェー国、エヌ・0257・オスロ・2、ビドイ・アレ・2

㉔ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外4名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

機械的強度の高いマグネシウム合金及び該合金の急速凝固による製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも290MPaの破壊荷重と、一般に少なくとも5%の破断伸びとを有するマグネシウムをベースとする合金であって、

—重量組成が、

アルミニウム 2~11%

亜鉛 0~12%

マンガン 0~1%

カルシウム 0.5~7%

希土(RE) 0.1~4%

の範囲内にあり、主要不純物の含有量が、

ケイ素 <0.8%

銅 <0.2%

鉄 <0.1%

ニッケル <0.01%

の範囲内にあり、及び残りはマグネシウムであり、

—平均結晶粒度が3 μ m未満であり、該合金が金属間化合物粒子Mg₁₇Al₁₂、場合によっては、Ca濃度に依存して生じるAl₂Ca、Znが合金中に存在する場合に生じるMg₂₄(Al,Zn)₁₃、希土の含有量及び／又は種類に依存して生じるMg-RE及び／又はAl-REで強化された均一マトリックスからなり、粒界に析出する前記粒子が1 μ m未満、好ましくは0.5 μ m未満の平均結晶粒度を有し、300℃に24時間維持してもこの構造が変わらないことを特徴とする合金。

(2) 重量組成が、

アルミニウム 3~9%

亜鉛 0~3%

マンガン 0.1~0.2%

カルシウム 1~7%

RE 0.5~2.5%

の範囲内にあって、主要不純物の含有量が、

ケイ素	0.1~0.6%
銅	<0.2%
鉄	<0.1%
ニッケル	<0.01%

の範囲内にあり、及び残りはマグネシウムであることを特徴とする請求項1に記載の合金。

(3) 希土がY, Nd, Ce, La, Pr又はミッシュメタルからなることを特徴とする請求項1又は2に記載の合金。

(4) 少なくとも10°K秒⁻¹の速度で液状合金を急速冷却して、少なくとも寸法の1つが150μm未満の凝固した生成物を製造し、次いでこの生成物を200~350℃の温度で直接圧縮することを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の合金の製造方法。

(5) 強力に冷却された可動表面上で、厚さが150μm未満の連続するストリップの形状に鋳造し

テナー内に直接導入することを特徴とする請求項9に記載の方法。

(11) アルミニウム、マグネシウム又はこれら2つの金属のいずれか一方をベースとする合金から製造した金属箔内に急速冷却した生成物をあらかじめ導入することを特徴とする請求項9に記載の方法。

(12) 急速凝固した生成物を最初に、高々350℃の温度でピレットの形態に予備圧縮することを特徴とする請求項9から11のいずれか一項に記載の方法。

(13) 急速冷却した生成物を圧密化する前に、350℃以下の温度で真空脱気することを特徴とする請求項9から11のいずれか一項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はフランス原特許出願第88-02885号明細書の特許請求の範囲第1項及び第2項に関連する、機械的強度の高いマグネシウム合金及び該合金の

て、急速冷却を実施することを特徴とする請求項4に記載の方法。

(6) 解放されている強力に冷却された表面に液状合金を吹き付けて急速冷却を実施することを特徴とする請求項4に記載の方法。

(7) 不活性ガス噴流を介して液状合金を噴霧して急速冷却を実施することを特徴とする請求項4に記載の方法。

(8) プレス引抜き、静水圧引抜き、圧延、鍛造及び超塑性変形の中から選択された手段により、急速凝固した生成物を圧縮することを特徴とする請求項4から7のいずれか一項に記載の方法。

(9) 温度を200~350℃、引抜き比を10~40、好ましくは10~20、プレスラムの前進速度を0.5~3mm/秒とするプレス引抜きにより、急速凝固した生成物を圧縮することを特徴とする請求項8に記載の方法。

(10) 急速冷却した生成物を引抜きプレスのコン

製造方法に関する。

これらの合金は少なくとも290MPa、特に少なくとも400MPaの破壊荷重と、少なくとも5%の破断伸びとを有し、更に以下の特徴を有する。

—重量組成は以下の範囲内にある。

アルミニウム	2~11%、好ましくは3~9%
亜鉛	0~12%、好ましくは0~3%
マンガン	0~1%、好ましくは0.1~0.2%
カルシウム	0.5~7%、好ましくは1~7%
希土(RE)	0.1~4%、好ましくは0.5~2.5%

主要不純物の含有量は以下の通りである。

ケイ素	<0.6%
銅	<0.2%
鉄	<0.1%
ニッケル	<0.01%

残りはマグネシウムである。

—平均結晶粒度は3μm未満である。

—これらの合金は結晶粒界に析出した金属間化合

物粒子 $\text{Hg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、場合によっては、Ca濃度に依存して生じる Al_2Ca 、Znが合金中に存在する場合に生じる $\text{Hg}_{22}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ 、希土(RE)の含有量及び／又は種類に依存して生じるHg-RE及び／又はAl-REで強化された均一マトリックスからなる。これら金属間化合物粒子の平均結晶粒度は $2\mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 未満である。この構造は 300°C に24時間維持しても変わらない。Mnが存在するときには、それは少なくとも第四元素(quaternary element)であり、その最小含有量は好ましくは0.1重量%である。

このような合金は更に、耐蝕性も改善されている。従って、最終的に脆弱区域を生じさせ得る局部腐食(例えば点食(pitting)、摩耗凹凸部形状の腐食等)を有するフランス原特許出願第88-02885号及び最初の追加特許第89-01913号に記載の合金とは異なり、本発明の合金は少なくとも腐食が少ないというだけでなく均質になっている。従って、

生じる。例えば非常に粒度の小さい(約 $40\sim 50\text{nm}$)、Al及びMnをベースとする他の金属間化合物粒子をマグネシウム粒子中に分散させることもできる。

本発明の合金は、本明細書の説明の一部を成す原特許に記載の方法及び種々の実施態様により得られる。少なくとも 10°K秒^{-1} に等しく、一般には 10°K秒^{-1} 未満の速度で液状合金を急速凝固して、少なくとも寸法(dimensions)の1つが $150\mu\text{m}$ 未満の凝固した生成物を製造し、次いでこの生成物を予備圧縮した後に圧縮して又は直接圧縮することにより直接圧密化(consolidated)する。圧縮は $200\sim 350^\circ\text{C}$ の温度で実施する。凝固した生成物が、予備圧縮及び／又は圧縮により圧密化される前に粉砕のような他の調整作業を受けないのが好ましい。この作業は恐らく得られた圧密化合金の機械的特性を損なう。

凝固のための急速冷却は、通常強力に冷却された金属鑄造用ドラムからなる、いわゆる“ロール

本発明の合金はカルシウムと、特にY(本明細書ではREに包含される)、Nd, Ce, La, Pr又はミッシュメタル(MH)のような希土とを必要な割合で含んでいる。これらの添加物により、急速焼戻し及び引抜きによる圧縮後に得られるマグネシウムベースの合金の機械的特性を改善することができる。引抜き温度は、目的とする特性レベルを高く維持する 350°C か又は 350°C を上回る温度であり得る。このような特性により特に、引抜き又は押し出しの比率及び速度を増大させることができる。合金は加熱に耐え得るので、その結果合金の特性は損なわれず、生産性レベルが改善され得る。

最終合金中のカルシウムは粒界に及び／又は固溶体中に析出する Al_2Ca 分散相の形態であり得る。Ca濃度が適切なときに金属間化合物粒子 Al_2Ca が生じる。粒度は $1\mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 未満である。Mnが存在する必要はない。REの場合も同様に、各希土特有の濃度から分散相が生

急冷(hypertempering)”装置上でストリップ形状に鋳造するか、又は電極を溶解するかもしくは液状金属を噴射して(この場合液状金属は機械的に分割されるか若しくは噴霧(アトマイゼーション)され、次いで解放されている強力に冷却された表面上に吹き付けられる)、又は不活性ガス噴流中に液状合金を噴霧することにより実施され得る。

最初の2つの方法では、ストリップ状、薄片状又は小さな板状の固体が得られるが、最後の方法では粉末が得られる。これらの方法は原特許出願明細書で詳細に説明されているが、本発明の趣旨の範囲内ではない。急速に凝固した生成物を圧密化する前に 350°C 以下の温度で真空脱気することができる。

同様に原特許出願明細書に記載されている圧密化は、本発明の場合、凝固した生成物に対して直接、特に薄片状又は板状生成物に対して直接実施する。急速凝固により得られる本来の微細構造を

保持するためには、高温に長時間暴露させないことが必要である。従って、微温引抜き又は押出しを使用する。それにより、高温下の通過時間を最小限にすることができる。

引抜き温度は200～350℃である。引抜き比は一般に10～40であり、好ましくは10～20である。ラムの前進速度は好ましくは0.5～3mm/秒であるが、それより速くなることもあり得る。

原特許出願明細書に記載の如く、固体生成物を、圧密化する前にプレスコンテナ内に直接(速やかに)導入するか、又は高々350℃の温度で予備圧縮した後にHgもしくはHg合金又はAlもしくはAl合金から製造された金属鞘(metal sheath)内に導入することができる。金属鞘自体は前記コンテナ内に導入される。

変形例としては、350℃を上回る生成物の温度上昇を引き起こさない他の圧縮処理を実施することができる。これらの任意の処理には、静水圧引

抜き(hydrostatic drawing)、鍛造、圧延及び超塑性成形が含まれる。

従って予想外にも本発明方法により、前述した如く、金属間化合物で強化された微細構造(3μm未満の粒子)を有し、また350℃に達する、更には350℃を越える温度に長時間放置しても合金の構造と同様に変化しない優れた機械的特性を有する圧密化マグネシウム合金を製造することができる。更に、耐蝕性も均質性及び重量損失と共に改善され、重量損失は低減される。

実施例

原特許出願明細書の実施例の場合と同一の急速凝固条件下(ホイールキャスティング(wheel casting)、ホイールの周速:10～40m/秒、冷却速度:10³～10⁴K秒⁻¹)で数種の合金を製造した。次いで、特性試験(顕微鏡検査、機械的特性の測定、耐蝕性(5%NaCl溶液中で3日間焼戻しして測定))実施用の圧密化合金を得るために、得られたスト

リップを引抜き又は押出し用プレスのコンテナ内に直接導入した。

引抜き工程の作動条件及び得られた合金の特性を表1に示す。

Hv = ビッカース硬さ(kg/mm²)

TYS = 0.2%の伸びで測定した降伏強さ(MPa)

UTS = 破壊荷重(MPa)(極限引張強さ)

e = 破断伸び(%)

腐食度 = 重量損失(mg/cm²/日(m.c.d))、腐食の外観

	本発明の場合			従来技術の場合					
試験番号	20	21	22	4	23	7	9	11	12
合金組成重量%(1)				AZ91	AZ91				AZ91+Ca 2%
Al	5	7	5	9	9	9	5	5	9
Zn	0	1.5	0	1	1	0	0	0	0.6
Mn	0	0	0	0.2	0	0	0	0.5	0.2
Ca	6.5	4.5	8.5	0	0	1	3.7	3.5	2
RE	2	1	2(MM)	0	0	0	0	0	0
	(Nd)	(Nd)	(Z)						
引抜き温度℃	300	300	300	200	300	200	250	300	250
引抜き比	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ラムの速度mm/秒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Hv kg/mm ²	132	134	138	129	105	139	124	100	125
TYS(0.2) MPa	584	535	585	457	330	500	538	483	427
UTS MPa	593	574	598	517	380	555	567	492	452
e%	2	4.7	1.6	11.1	20	6.9	5.2	8.0	5.4
腐食度 mg/cm ² /日	0.56	0.25	0.2	0.4	0.4	0.35	0.5	0.65	0.075
腐食の型	均質	均質	均質	糸状	糸状	深い点食	均質	均質	均質

(1) 残りはマグネシウムである。

(2) HH: ミッシュメタル

この表は本発明を説明する試験20-21-22を包含しているが、試験4-23-7-9-11-12は従来技術を例示しており、フランス追加特許第89-01913号から一部引用したものである。

試験4,23はAZ91と同一組成で急速凝固及び圧密化処理した合金に関する。試験7-9-11-12は同様に急速凝固及び圧密化により得られるCa含有合金に関する。これらの合金の腐食度及び／又は機械的特性に関して得られた結果は、本発明の合金で得られた結果を下回っている。試料23,4及び7は不均質に腐食し、また重量損失が比較的高い。試料4及び7は更に、機械的特性が本発明の合金より劣っている。試料11の腐食は均質ではあるが、重量損失は合金20の場合に匹敵し得る程高く、また機械的特性は明らかに合金20よりも、更には合金21,22よりも劣っている。最後に、試料12は優れた耐蝕性を有するが、機械的特性は本発明の合金

も留意すべきである。

よりも劣っている。

従って、本発明では希土を加えることにより、機械的特性のレベルを高めることができ、腐食の均質性が改善され(試験20-21-22)、また重量損失が低減する(試験21-22)。300℃での圧密化引抜きにより機械的特性が得られること、また従来技術の試験での引抜きをこのように高温で実施すれば、従来技術との差が増大することに留意すべきである。

従って、本発明により、耐蝕性が改善され(均質な腐食及び一般により小さい重量損失)且つ高い引抜き温度で機械的特性の改善された合金を製造することができる。機械的特性の利点は重要である。何故ならば、このような温度により、大寸法の断面を引抜くことができ且つ／又は良好な機械的特性を保持しながらも引抜き速度を増すことができるからである。このように高い引抜き温度により、本発明合金の疲れ強さを改善できること

出願人	ベシネ・エレクトロメタルジ
出願人	ノルスク・イット・アー・エス
代理人 弁理士	川 口 義 雄
代理人 弁理士	中 村 至
代理人 弁理士	船 山 武
代理人 弁理士	俵 湛 美
代理人 弁理士	坂 井 淳

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

C 22 C 1/04

識別記号

C

庁内整理番号

7619-4K

⑦発明者 ジル・ニユスボム

フランス国、38000・グルノーブル、シュマン・デ・ザル
バン、27

⑦発明者 ハーバルト・デー・イ
エストランド

ノルウェー国、エヌ・3900・ボルスグルン、エルグフアー
レット・32